

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 680.619

Procédé pour l'obtention d'hydrocarbures de valeur, en particulier d'hydrocarbures bouillant à basse température.

Société : I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 21 août 1929, à 13<sup>h</sup> 53<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 22 janvier 1930. — Publié le 2 mai 1930.

(2 demandes de brevets déposées en Allemagne les 4 et 17 septembre 1928. — Déclaration du déposant.)

Dans le traitement de goudrons, d'huiles minérales, etc., et d'oxydes du carbone à l'aide d'hydrogène sous pression et à haute température dans le but d'obtenir des hydrocarbures et des dérivés d'hydrocarbures de valeur, en particulier des hydrocarbures, etc., bouillant à basse température, on se heurte souvent dans l'emploi de catalyseurs à l'inconvénient que l'efficacité de ces derniers diminue après une durée de service plus ou moins longue, ou disparaît même complètement. Ce phénomène semble devoir être attribué à cette circonstance que les matières premières constituent pendant la réaction des corps d'un poids moléculaire plus élevé qui viennent se loger dans les pores du catalyseur et paralysent ainsi son action.

Or on a découvert qu'avec le mode opératoire en question l'activité des catalyseurs se maintient du moment que l'on empêche le dépôt de substances d'un poids moléculaire élevé sur le catalyseur au cours de la réaction par la présence de dissolvants liquides bouillant à haute température et non dissociables. Comme dissolvants dans cet ordre d'idée sont à envisager par exemple les huiles anthracéniques ou analogues, en particulier celles d'une nature aromatique.

On opère par exemple en ajoutant le catalyseur à l'état finement divisé à la matière

première, à l'huile minérale par exemple, ou au dissolvant ou aux deux. On peut cependant disposer le catalyseur aussi fixe, par exemple dans des tubes en toile métallique ou dans des poches en toile métallique qui sont fixées à un agitateur. Le dissolvant peut même participer à la réaction, mais il convient dans ce cas d'avoir soin qu'il se trouve constamment en telle quantité en présence dans la chambre de réaction que l'effet désiré qui est indiqué plus haut soit assuré.

Les huiles à affiner peuvent aussi être refoulées à l'état de vapeurs ensemble avec le gaz d'hydrogénation à travers le dissolvant dans lequel se trouve le catalyseur.

On assure préférablement à la fois un brassage énergique du liquide, c'est-à-dire du dissolvant ou de son mélange avec le goudron ou l'huile minérale, et une division extrêmement fine du catalyseur ainsi qu'une amenée constamment renouvelée du dissolvant liquide à la chambre de réaction.

Il y a avantage à procéder de telle façon que le liquide se trouvant dans la chambre de réaction est évacué d'une manière continue de cette chambre et y est ramené sans avoir été refroidi, et que le cas échéant d'assez grands volumes de gaz réactionnels se trouvent également mis en circulation. La teneur du liquide mis en circulation en soufre

et oxygène est dans ce cas très faible puisque ces éléments sont entraînés par les gaz qui s'échappent à l'état de composés volatils. On peut également appliquer une circulation de gaz chauds tel qu'il est décrit au Brevet français 654.543 du 22 mai 1928, par exemple. La quantité des produits évacués avec les gaz hydrogénants inutilisés peut facilement être réglée au moyen du volume de gaz introduit, de telle sorte qu'on a la possibilité de laisser les matières premières à affiner séjourner très longtemps dans la chambre de réaction et de n'évacuer que les produits qui sont réellement affinés à un degré suffisant. Le mode opératoire permet en effet de laisser les matières qui interviennent dans la réaction très longtemps dans la chambre de réaction puisque les produits d'un poids moléculaire plus élevé qui pourraient prendre naissance et qui seraient susceptibles de paralyser l'action du catalyseur, ne se déposent plus sur celui-ci. En dehors de l'avantage d'obtenir les produits finals désirés à un haut degré de pureté et d'éviter des distillations coûteuses et l'obligation de retourner une partie des produits obtenus à la chambre de réaction, on réalise par le mode d'opérer qui fait l'objet de l'invention une répartition favorable de la chaleur et une grosse économie d'énergie. L'hydrogène ou le gaz porteur d'hydrogène ou hydrogénant est préférablement introduit dans la chambre de réaction également finement divisé, par exemple au moyen de tuyères fines ou de masses solides poreuses.

Afin d'éviter une concentration excessive de substances indésirables d'un poids moléculaire élevé dans le dissolvant, ce dernier peut être renouvelé d'une manière continue ou à des intervalles déterminés, par exemple en soutirant le liquide en présence dans la chambre de réaction, à travers un filtre, de telle sorte que le catalyseur est retenu dans la chambre de réaction, ou en vidangeant la masse liquide de la chambre de réaction en totalité ou en partie, pour séparer ensuite les catalyseurs et le liquide et retourner les catalyseurs à la chambre de réaction, le cas échéant après une régénération, qui peut avoir lieu avec ou sans application de pressions, par exemple par une mouture dans des moulins à grande vitesse.

Les hydrocarbures bouillant à basse température qui ont été formés dans la chambre de réaction, en particulier les benzines, ensuite aussi les huiles moyennes, etc., sont évacuées du four à l'état de vapeurs. Il est utile d'intercaler dans les conduites d'évacuation encore un réfrigérant ascendant, afin de retourner à la chambre de réaction les produits bouillant à une plus haute température que les produits désirés. Ce mode de travail qui ménage en même temps largement le métal dont sont faits les appareils permet de convertir des goudrons et des huiles minérales dans une large mesure en benzines.

Il a été reconnu ensuite que l'exécution de réactions avec des gaz ou des liquides carbonifères qui dans les conditions de la réaction se transforment en vapeur et qui ne donnent naissance à aucune substance d'un poids moléculaire élevé, à une température appropriée et, au besoin, avec l'emploi de catalyseurs, surtout sous pression, est dans beaucoup de cas rendue très avantageuse si l'on ajoute avant ou pendant la réaction un agent liquide dans les conditions de la réaction et qui ne prend aucune part à la réaction des substances gazeuses ou à l'état de vapeur, et cela en quantités telles que la réaction s'opère au milieu de cette substance liquide.

Cette façon d'opérer a un intérêt pratique surtout pour la transformation d'huiles moyennes en hydrocarbures du type des benzines par le traitement au moyen d'hydrogène sous pression. Elle peut cependant être appliquée avec avantage aussi à l'extraction du méthanol par exemple des oxydes du carbone et de l'hydrogène. Le mieux est de choisir un agent liquide qui reste stable dans les conditions du travail, tel que les huiles anthracéniques, etc.

Sur le mode d'opérer à l'état de vapeur sans la présence de l'agent liquide, on a, notamment pour l'extraction de benzine d'une huile moyenne, cet avantage de pouvoir faire varier la teneur en hydrogène des produits à obtenir dans de larges limites. Ici également les produits de la réaction peuvent être évacués de la chambre de réaction ensemble avec l'agent liquide et y être retournés ensuite de nouveau sans subir un refroidissement appréciable, ce qui permet d'obtenir avec une quantité d'hydrogène

moindre une benzine relativement pure de grande valeur. Le procédé décrit offre de plus encore l'avantage de simplifier considérablement la construction des chambres de réaction et de nécessiter un moins grand nombre d'échangeurs de chaleur qui sont invariablement d'un entretien onéreux et d'un fonctionnement coûteux, et qui au surplus entraînent encore des pertes d'énergie.

10 *Exemple 1.* — En faisant passer, à 390-400° C. et sous une pression de 200 kilog. un mélange d'environ 30 % CO et 70 % H<sup>2</sup>, sur un catalyseur obtenu par la fusion d'un mélange d'oxyde de zinc et de bichromate de  
15 chaux, on obtient un mélange d'alcools supérieurs. Mais il se forme en petite quantité aussi des composés de poids moléculaires élevés, qui viennent se déposer sur le catalyseur dont ils affaiblissent ainsi peu à peu  
20 l'activité. Si l'on exécute à présent cette réaction en assurant, pendant la durée du passage des gaz à travers le catalyseur, un lavage continu de ce dernier à l'aide d'une circulation d'une huile qui pratiquement ne  
25 se décompose pas dans les conditions du travail appliquées, et autant que possible exempte d'asphaltes, telle qu'une huile anthracénique, les composés à poids moléculaire élevé formés par la réaction sont maintenus en dissolution dans l'huile de lavage,  
30 et ne peuvent par conséquent plus se déposer sur le catalyseur. Ce dernier conserve par conséquent son activité d'une façon pratiquement permanente. Dès que les composés à  
35 poids moléculaire élevé arrivent à une forte concentration dans l'huile de la circulation, celle-ci sera préférablement renouvelée.

*Exemple 2.* — Lorsqu'on dédouble un goudron lourd provenant de la carbonisation de lignites, à l'aide d'hydrogène en phase liquide, sous 200 kilog. de pression et à 450° C. environ, en présence d'un catalyseur fixé à demeure et obtenu au moyen d'un mélange d'acide molybdique, d'acide  
45 chronique et de carbonate de manganèse, il se produit par suite de l'élimination, par la distillation, des fractions légères, au liquide qui reste une concentration des fractions les plus lourdes du goudron, qui se déposent  
50 peu à peu sur le catalyseur et affaiblissent ainsi son activité. Si l'on refoule alors dans le four de réaction de l'huile anthracénique

en quantité telle que la moitié au moins de l'ensemble du liquide à l'intérieur du four de réaction soit constitué par l'huile anthracénique, et que l'on fasse circuler le liquide  
55 en circuit fermé, les fractions lourdes de l'huile à dédoubler restent en dissolution et le catalyseur conserve son activité pratiquement d'une manière permanente. 60

*Exemple 3.* — Une huile lourde exempte d'asphaltes, qui a été obtenue par l'hydrogénation sous pression d'un charbon, et dont la majeure partie bout au-dessus de 325° C. est refoulée au moyen d'une pompe,  
65 en circuit fermé dans un récipient de haute pression à environ 450° C. et sous 200 kilog. de pression, de manière à la faire passer par dessus un catalyseur contenant du molybdène et du chrome. On introduit ensuite  
70 d'une manière continue de l'huile de paraffine qui s'évapore dans les conditions de la réaction, et de l'hydrogène, en assurant au moyen d'un mouvement circulatoire dans l'espace chauffé un brassage énergique des  
75 matières réagissantes. Tandis que dans les conditions données du travail l'huile lourde reste essentiellement inchangée, l'huile de paraffine alimentée est convertie intégralement en produits bouillant au-dessous de 80  
200° C. Ceux-ci sont évacués ensemble avec le courant d'hydrogène sortant du four. Les fractions bouillant à des températures plus élevées sont retenues au four au moyen d'une sorte de colonne surmontant le four et sont  
85 reprises ensemble avec l'huile lourde par la circulation pour être soumises à nouveau au traitement, de telle sorte que hormis la benzine et l'hydrogène il n'est pratiquement  
90 extrait aucun produit du four.

#### RÉSUMÉ :

1° Le procédé pour l'obtention d'hydrocarbures et de dérivés d'hydrocarbures de valeur, en particulier pour l'obtention d'hydrocarbures et de dérivés d'hydrocarbures  
95 au moyen d'un traitement de goudrons et d'huiles minérales, d'oxydes du carbone, etc., à l'aide d'hydrogène sous pression et à température élevée, avec utilisation de catalyseurs, est caractérisé en ce que une fixation  
100 de substances à poids moléculaire élevé sur le catalyseur pendant la réaction est empêchée par la présence de dissolvants liquides bouillant à haute température.

- 2° Pour l'exécution de réactions sur des gaz ou des liquides carbonifères qui dans les conditions de la réaction se transforment en vapeurs, ne donnant naissance à aucune substance à poids moléculaire élevé, à haute température, le cas échéant avec utilisation de catalyseurs, principalement sous pression, en particulier pour la transformation d'huiles moyennes en hydrocarbures du type des benzines par l'hydrogénation sous pression, ou pour la réduction d'oxydes du carbone, on ajoute avant ou pendant la réaction de telles quantités d'un médium qui dans les conditions de la réaction est liquide et qui ne participe pas à la réaction des substances à l'état de gaz ou de vapeurs, que la réaction s'effectue au milieu du dit médium liquide.
- 3° Le liquide en présence dans la chambre

de réaction est constamment conduit hors de la dite chambre et y est ramené sans avoir subi un refroidissement appréciable.

4° La matière première à hydrogéner et un gaz hydrogénant sont introduits dans un mélange chauffé d'une huile aromatique bouillant à haute température et d'un catalyseur, et le produit formé est évacué ensemble avec le gaz usé.

5° L'agent liquide employé pour empêcher les produits à poids moléculaire élevé de se déposer sur le catalyseur est stable dans les conditions du travail.

Société :

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

BLÉTRY.